

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2000年 7月 4日

出 願 番 号
Application Number: 特願2000-202497

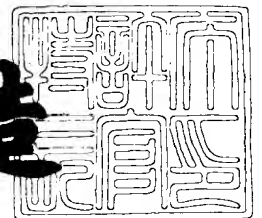
出 願 人
Applicant (s): 富士写真フイルム株式会社



2001年 3月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3019346

【書類名】 特許願

【整理番号】 888130

【提出日】 平成12年 7月 4日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G21K 4/00

【発明の名称】 放射線像変換パネルの製造方法

【請求項の数】 6

【発明者】

 【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式会社内

 【氏名】 磯田 勇治

【特許出願人】

 【識別番号】 000005201

 【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100074675

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 柳川 泰男

 【電話番号】 03-3358-1798

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 055435

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 放射線像変換パネルの製造方法

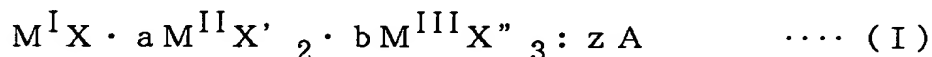
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 輝尽性蛍光体もしくはその原料を含む蒸発源に電子線を照射することによって発生する物質を支持体上に蒸着させることにより輝尽性蛍光体を形成する工程を含む放射線像変換パネルの製造方法において、該蒸発源として、輝尽性蛍光体もしくはその原料の相対密度が 80%以上で、98%以下である蒸発源を用いることを特徴とする放射線像変換パネルの製造方法。

【請求項 2】 蒸発源の相対密度が 90%以上で、96%以下である請求項 1 に記載の放射線像変換パネルの製造方法。

【請求項 3】 蒸発源が、輝尽性蛍光体もしくはその原料を加圧圧縮して錠剤形状とした蒸発源である請求項 1 または 2 に記載の放射線像変換パネルの製造方法。

【請求項 4】 蒸発源が、基本組成式 (I) :



[ただし、 M^I はLi、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表し； M^{II} はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Ni、Cu、Zn及びCdからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属又は二価金属を表し； M^{III} はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びInからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は三価金属を表し；X、X' 及びX'' はそれぞれ、F、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表し；AはY、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na、Mg、Cu、Ag、Tl及びBiからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は金属を表し；そしてa、b及びzはそれぞれ、 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.2$ の範囲内の数値を表す]

を持つアルカリ金属ハロゲン化物系輝尽性蛍光体、もしくはその原料を含む請求項 1 乃至 3 のうちのいずれかの項に記載の放射線像変換パネルの製造方法。

【請求項 5】 基本組成式 (I) において M^I が少なくとも Cs を含み、X が少なくとも Br を含み、そして A が Eu または Bi である請求項 4 に記載の放射線像変換パネルの製造方法。

【請求項 6】 電子線の蒸発源への照射を、1.5 kV 以上で、5.0 kV 以下の加速電圧で行なう請求項 1 乃至 5 のうちのいずれかの項に記載の放射線像変換パネルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、輝尽性蛍光体の輝尽発光を利用する放射線像記録再生方法に用いられる放射線像変換パネルの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来の放射線写真法に代わる方法として、輝尽性蛍光体を用いる放射線像記録再生方法が知られている。この方法は、輝尽性蛍光体を含有する放射線像変換パネル（蓄積性蛍光体シート）を利用するもので、被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線を該パネルの輝尽性蛍光体に吸収させ、その後に輝尽性蛍光体を可視光線、赤外線などの電磁波（励起光）で時系列的に励起することにより、該輝尽性蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光（輝尽発光）として放出させ、この蛍光を光電的に読み取って電気信号を得て、得られた電気信号に基づいて被写体あるいは被検体の放射線画像を可視像として再生するものである。読み取りを終えた該パネルは、残存する画像の消去が行われた後、次の撮影のために備えられる。すなわち、放射線像変換パネルは繰り返し使用される。

【0003】

この放射線像記録再生方法では、放射線写真フィルムと増感紙との組合せを用いる従来の放射線写真法の場合に比べて、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊

富な放射線画像を得ることができるという利点がある。さらに、従来の放射線写真法では一回の撮影ごとに放射線写真フィルムを消費するのに対して、この放射線像記録再生方法では放射線像変換パネルを繰り返し使用するので、資源保護、経済効率の面からも有利である。

【 0 0 0 4 】

放射線像記録再生方法に用いられる放射線像変換パネルは、基本構造として、支持体とその上に設けられた輝尽性蛍光体層とからなるものである。ただし、輝尽性蛍光体層が自己支持性である場合には、必ずしも支持体を必要としない。また、輝尽性蛍光体層の上面（支持体に面していない側の面）には通常、保護膜が設けられていて、蛍光体層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。

【 0 0 0 5 】

輝尽性蛍光体層は、通常は輝尽性蛍光体とこれを分散状態で含有支持する結合剤とからなる。ただし、輝尽性蛍光体層としては、蒸着法や焼結法によって形成される結合剤を含まないで輝尽性蛍光体の凝集体のみから構成されるものも知られている。また、輝尽性蛍光体の凝集体の間隙に高分子物質が含浸されている輝尽性蛍光体層を有する放射線像変換パネルも知られている。これらのいずれの蛍光体層でも、輝尽性蛍光体はX線などの放射線を吸収したのち励起光の照射を受けると輝尽発光を示す性質を有するものであるから、被写体を透過したあるいは被検体から発せられた放射線は、その放射線量に比例して放射線像変換パネルの輝尽性蛍光体層に吸収され、パネルには被写体あるいは被検体の放射線像が放射線エネルギーの蓄積像として形成される。この蓄積像は、上記励起光を照射することにより輝尽発光光として放出させることができ、この輝尽発光光を光電的に読み取って電気信号に変換することにより、放射線エネルギーの蓄積像を画像化することが可能となる。

【 0 0 0 6 】

また、上記放射線像記録再生方法の別法として本出願人による特願平 1 1 - 3 7 2 9 7 8 号明細書には、輝尽性蛍光体を含有する蓄積性蛍光体層（および放射線吸収性蛍光体層）を有する放射線像変換パネルと、放射線を吸収して紫外乃至

可視領域に発光を示す蛍光体を含有する放射線吸収性蛍光体層を有する蛍光スクリーンとの組合せを用いる放射線画像形成方法、並びにそれらの組合せからなる放射線画像形成材料が記載されている。この方法は、被検体を透過した、被検体により回折または散乱された、もしくは被検体から放射された放射線をまず、蛍光スクリーンまたは放射線像変換パネルの放射線吸収性蛍光体層にて紫外乃至可視領域の光に変換した後、その光をパネルの蓄積性蛍光体層にて潜像として蓄積記録する。次いで、このパネルに励起光を照射して蓄積性蛍光体層からの輝尽発光光を光電的に読み取って画像信号に変換し、そして画像信号より放射線の空間的エネルギー分布に対応した画像を再構成するものである。本発明の放射線像変換パネルには、上記方法に用いられるような画像形成材料、すなわち輝尽性蛍光体と放射線を吸収して紫外乃至可視領域に発光を示す蛍光体の両方を含有するパネルや、蛍光スクリーンも包含される。

【 0 0 0 7 】

放射線像記録再生方法（および放射線画像形成方法）は上述したように数々の優れた利点を有する方法であるが、この方法に用いられる放射線像変換パネルにあっても、できる限り高感度であってかつ画質（鮮鋭度、粒状性など）の良好な画像を与えるものであることが望まれている。

【 0 0 0 8 】

感度および画質を高めることを目的として、例えば特開昭 6 2 - 4 7 6 0 0 号公報に記載されているように、放射線像変換パネルの製造方法として、輝尽性蛍光体層を気相堆積法的一种である電子線蒸着法により形成する方法が提案されている。この方法は、蒸着源として輝尽性蛍光体または輝尽性蛍光体の原料を用いて、蒸着源に電子銃で電子線を照射して蒸発源を蒸発、飛散させ、金属シートなどの支持体表面にその蒸発物を堆積させることにより、輝尽性蛍光体の柱状結晶からなる蛍光体層を形成するものである。

【 0 0 0 9 】

電子線蒸着法などの気相堆積法により形成された蛍光体層は、結合剤を含有せず、輝尽性蛍光体のみからなり、輝尽性蛍光体の柱状結晶と柱状結晶の間には空隙（クラック）が存在する。このため、高感度であって、高鮮鋭度の画像を得る

ことができる。また、電子線蒸着法では、蒸着源を局所的に加熱して瞬時に蒸発させるので、抵抗加熱法による蒸着の場合のように、蒸着源のうち蒸気圧の高い物質が優先的に蒸発して（たとえば、付活剤が蛍光体母体よりも先行して蒸発する）、蒸発源として仕込んだ蛍光体の組成と形成された蛍光体層中の蛍光体の組成とが一致しないということが殆どない。

【 0 0 1 0 】

上記特開昭 6 2 - 4 7 6 0 0 号公報には、蒸発源として輝尽性蛍光体またはその原料（具体的には蒸着源として、R b B r : T l 輝尽性蛍光体を使用）をホットプレスなどのプレスにより坩堝などの形状に成形することが記載されているが、プレス時の圧力や成形物の密度については記載が無い。なお、特公平 5 - 1 7 1 7 0 号公報には、レンズの反射防止膜やエレクトロルミネッセンス（E L）素子などに用いられる硫化亜鉛系薄膜の製造方法が開示され、蒸発源として密度が高く粒径の大きな焼結体を用いると、微粒子やピンホールを含まない均質で高品質な薄膜を製造できることが記載されている。

【 0 0 1 1 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、蛍光体の柱状結晶の形状が良好で配列が整った放射線像変換パネルの製造方法を提供することにある。

また本発明は、高感度であって、高画質の放射線画像を与える放射線像変換パネルの製造方法を提供することにある。

【 0 0 1 2 】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、電子線蒸着法により放射線像変換パネルの蛍光体層を形成する方法について検討した結果、蒸発源として、相対密度が一定以上の蛍光体またはその原料を用いると、特に加圧圧縮により一定以上の相対密度とした錠剤を用いると、蛍光体の柱状結晶が揃った蛍光体層を形成できることを見出した。

【 0 0 1 3 】

従って、本発明は、輝尽性蛍光体もしくはその原料を含む蒸発源に電子線を照射することによって発生する物質を支持体上に蒸着させることにより輝尽性蛍光

体層を形成する工程を含む放射線像変換パネルの製造方法において、該蒸発源として、輝尽性蛍光体もしくはその原料の相対密度が80%以上で、98%以下である蒸発源を用いることを特徴とする放射線像変換パネルの製造方法にある。

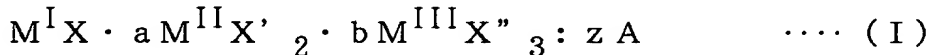
本発明において相対密度とは、蛍光体またはその原料固有の密度に対する蒸発源の実際の密度の割合を意味する。

【0014】

【発明の実施の形態】

本発明の方法において、上記蒸発源の相対密度は90%以上であって、96%以下であることが特に好ましい。蛍光体もしくはその原料を加圧圧縮して錠剤形状の蒸発源を作製することが好ましい。また、上記電子線は加速電圧が、1.5kV以上であって、5.0kV以下であることが好ましい。さらに、蒸発源として、下記基本組成式(I)を有するアルカリ金属ハロゲン化物系輝尽性蛍光体もしくはその原料を用いることが好ましい。下記基本組成式(I)において M^I は少なくともCsを含み、Xは少なくともBrを含み、そしてAはEuまたはBiであることが特に好ましい。

【0015】



(ただし、 M^I はLi、Na、K、Rb及びCsからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表し； M^{II} はBe、Mg、Ca、Sr、Ba、Ni、Cu、Zn及びCdからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属又は二価金属を表し； M^{III} はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びInからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は三価金属を表し；X、X' 及びX'' はそれぞれ、F、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表し；AはY、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na、Mg、Cu、Ag、Tl及びBiからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は金属を表し；そしてa、b及びzはそれぞれ、 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.2$ の範囲内の数値を表す)

【 0 0 1 6 】

以下に、本発明の放射線像変換パネルの製造方法について、輝尽性蛍光体からなる蛍光体層を形成する場合を例にとって詳細に述べる。

支持体は、従来の放射線像変換パネルの支持体として公知の材料から任意に選ぶことができるが、特に好ましい支持体材料は、石英ガラスシート；アルミニウム、鉄、スズ、クロムなどからなる金属シート；アラミドなどからなる樹脂シートである。公知の放射線像変換パネルにおいて、放射線像変換パネルとしての感度もしくは画質（鮮鋭度、粒状性）を向上させるために、二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層などを設けることが知られている。本発明で用いられる支持体についても、これらの各種の層を設けることができ、それらの構成は所望の放射線像変換パネルの目的、用途などに応じて任意に選択することができる。さらに特開昭 5 8 - 2 0 0 2 0 0 号公報に記載されているように、得られる画像の鮮鋭度を向上させる目的で、支持体の蛍光体層側の表面（支持体の蛍光体層側の表面に下塗層（接着性付与層）、光反射層あるいは光吸収層などの補助層が設けられている場合には、それらの補助層の表面であってもよい）には微小な凹凸が形成されていてもよい。

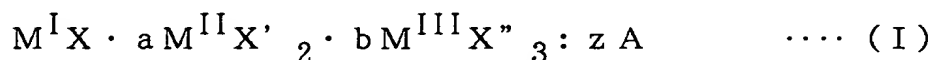
【 0 0 1 7 】

この支持体の上には電子線蒸着法により蛍光体層が設けられる。

輝尽性蛍光体としては、波長が 4 0 0 ~ 9 0 0 n m の範囲の励起光の照射により、3 0 0 ~ 5 0 0 n m の波長範囲に輝尽発光を示す輝尽性蛍光体が好ましい。そのような輝尽性蛍光体の例は、特公平 7 - 8 4 5 8 8 号、特開平 2 - 1 9 3 1 0 0 号および特開平 4 - 3 1 0 9 0 0 号の各公報に詳しく記載されている。

【 0 0 1 8 】

これらのうちでも、基本組成式（I）：



で代表されるアルカリ金属ハロゲン化物系輝尽性蛍光体は特に好ましい。ただし、 M^I は L i、N a、K、R b 及び C s からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表し、 M^{II} は B e、M g、C a、S r、B a、N i、C u、Z

n及びCdからなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属又は二価金属を表し、 M^{III} はSc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Al、Ga及びInからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は三価金属を表し、そしてAはY、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na、Mg、Cu、Ag、Tl及びBiからなる群より選ばれる少なくとも一種の希土類元素又は金属を表す。X、X' およびX'' はそれぞれ、F、Cl、Br及びIからなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンを表す。a、bおよびzはそれぞれ、 $0 \leq a < 0.5$ 、 $0 \leq b < 0.5$ 、 $0 \leq z < 0.2$ の範囲内の数値を表す。

【0019】

上記基本組成式(I)中の M^I としては少なくともCsを含んでいることが好ましい。Xとしては少なくともBrを含んでいることが好ましい。Aとしては特にEu又はBiであることが好ましい。また、基本組成式(I)には、必要に応じて、酸化アルミニウム、二酸化珪素、酸化ジルコニウムなどの金属酸化物を添加物として、 M^I 1モルに対して、0.5モル以下の量で加えてもよい。

【0020】

まず、蒸発源として、上記の輝尽性蛍光体を加圧圧縮して錠剤(ペレット)を作製する。圧縮時の圧力は、蛍光体の種類や状態によっても異なるが、一般には $800 \sim 1000 \text{ kg/cm}^2$ の範囲にある。圧縮の際に、 $50 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲の温度に加温してもよい。加圧圧縮後、得られた錠剤には脱ガス処理を施すことが好ましい。これにより、相対密度が80%以上で、98%以下の錠剤を得ることができる。好ましくは錠剤の相対密度を90%以上で、96%以下にする。蒸発源の相対密度が低いと、錠剤表面から蛍光体が均一に蒸発しないで蒸着膜の膜厚が不均一となったり、突沸物が支持体に付着するために蒸着膜と支持体との接着性や蒸着膜の表面性が悪くなったり、更には蛍光体自体が不均一に蒸発して蒸着膜中に蛍光体の付活剤や添加物が偏析することになる。

なお、本発明において蒸発源は必ずしも錠剤の形状である必要はなく、上記範囲の相対密度を有すればよい。また、輝尽性蛍光体の代わりにその原料もしくはは

原料混合物を用いることも可能である。

【 0 0 2 1 】

次いで、蒸発源である輝尽性蛍光体の錠剤、および被蒸着物である支持体を蒸着装置内に設置し、装置内を排気して $3 \times 10^{-10} \sim 3 \times 10^{-12} \text{ kg/cm}^2$ 程度の真空度とする。このとき、真空度をこの程度に保持しながら、Ar ガス、Ne ガスなどの不活性ガスを導入してもよい。

【 0 0 2 2 】

次に、電子銃から電子線を発生させて、蒸発源に照射する。このとき、電子線の加速電圧を 1.5 kV 以上で、5.0 kV 以下に設定することが望ましい。加速電圧が 1.5 kV より低いと、電圧が不安定になって、電子線のビームポジションが変動してしまったり、蒸発源の電子線による走査面の形状が変化して蒸発面を平坦に保つことが困難となる。更に加速電圧を下げると、次第に最大電流値が低くなって（電力が小さくなって）、0.5 kV 以下では電子線が発生しなくなる。反対に、加速電圧が 5.0 kV より高い場合には、蒸発により気相成長する蛍光体の柱状結晶が不揃いとなって、その結果、放射線画像の読取時に励起光の広がり招いて鮮鋭度などの画質の低下を引き起こす。更に 10 kV 以上では蒸発源である蛍光体が急速に蒸発してしまい、その気相成長を制御することができなくなる。好ましくは、電子線の加速電圧を 2.0 kV 以上で、4.0 kV 以下に設定する。

【 0 0 2 3 】

電子線の照射により、蒸発源である輝尽性蛍光体は加熱されて蒸発、飛散し、支持体表面に堆積する。蛍光体の堆積する速度、すなわち蒸着速度は一般には $0.1 \sim 1000 \mu\text{m/分}$ の範囲にあり、好ましくは $1 \sim 100 \mu\text{m/分}$ の範囲にある。なお、電子線の照射を複数回に分けて行って 2 層以上の蛍光体層を形成してもよいし、あるいは複数の電子銃を用いて異なる蛍光体を共蒸着させてもよい。また、蛍光体の原料を用いて支持体上で蛍光体を合成すると同時に蛍光体層を形成することも可能である。さらに、蒸着の際に必要な応じて被蒸着物（支持体）を冷却または加熱してもよいし、あるいは蒸着終了後に蛍光体層を加熱処理（アニール処理）してもよい。

【 0 0 2 4 】

このようにして、図 1 に示すような輝尽性蛍光体の柱状結晶がほぼ厚み方向に成長した蛍光体層が得られる。図 1 は、本発明に係る蛍光体層の断面写真である。蛍光体層は、輝尽性蛍光体のみからなり、輝尽性蛍光体の柱状結晶と柱状結晶の間には空隙（クラック）が存在する。上記本発明の方法によれば、蒸発源を均一に蒸発させて、その柱状結晶を良好な形状で配列を揃えて形成することができるので、励起光の進入効率や発光光の取出し効率を高めて高感度とすることができる。同時に、励起光の平面方向への散乱を防いで高鮮鋭度とすることができる。また、表面の凹凸が少なく、支持体との密着性の良い均質な蛍光体層を得ることができる。さらに、本発明によれば蛍光体の充填率をより一層高めることができるので、粒状性の優れた放射線画像を得ることができる。蛍光体層の層厚は、通常は $100\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ の範囲にあり、好ましくは $200\ \mu\text{m} \sim 700\ \text{mm}$ の範囲にある。

【 0 0 2 5 】

この蛍光体層の表面には、放射線像変換パネルの搬送および取扱い上の便宜や特性変化の回避のために、保護膜を設けることが望ましい。

【 0 0 2 6 】

保護膜は、励起光の入射や輝尽発光光の出射に殆ど影響を与えないように、透明であることが望ましく、また外部から与えられる物理的衝撃や化学的影響から放射線像変換パネルを十分に保護することができるように、化学的に安定で防湿性が高く、かつ高い物理的強度を持つことが望ましい。保護膜としては、セルロース誘導体、ポリメチルメタクリレート、有機溶媒可溶性フッ素系樹脂などのような透明な有機高分子物質を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を輝尽性蛍光体層の上に塗布することで形成されたもの、あるいはポリエチレンテレフタレートなどの有機高分子フィルムや透明なガラス板などの保護膜形成用シートを別に形成して蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて設けたもの、あるいは無機化合物を蒸着などによって蛍光体層上に成膜したものなどが用いられる。また、保護膜中には酸化マグネシウム、酸化亜鉛、二酸化チタン、アルミナ等の光散乱性微粒子、パーフルオロオレフィン樹脂粉末、シリコーン樹脂粉末等の滑り剤、および

ポリイソシアネート等の架橋剤など各種の添加剤が分散含有されていてもよい。保護膜の膜厚は一般に約 0.1 ~ 20 μm の範囲にある。

【0027】

保護膜の表面にはさらに、保護膜の耐汚染性を高めるためにフッ素樹脂塗布層を設けてもよい。フッ素樹脂塗布層は、フッ素樹脂を有機溶媒に溶解（または分散）させて調製したフッ素樹脂溶液を保護膜の表面に塗布し、乾燥することにより形成することができる。フッ素樹脂は単独で使用してもよいが、通常はフッ素樹脂と膜形成性の高い樹脂との混合物として使用する。また、ポリシロキサン骨格を持つオリゴマーあるいはパーフルオロアルキル基を持つオリゴマーを併用することもできる。フッ素樹脂塗布層には、干渉むらを低減させて更に放射線画像の画質を向上させるために、微粒子フィラーを充填することもできる。フッ素樹脂塗布層の層厚は通常は 0.5 μm 乃至 20 μm の範囲にある。フッ素樹脂塗布層の形成に際しては、架橋剤、硬膜剤、黄変防止剤などのような添加成分を用いることができる。特に架橋剤の添加は、フッ素樹脂塗布層の耐久性の向上に有利である。

【0028】

上述のようにして本発明の放射線像変換パネルが得られるが、本発明のパネルの構成は、公知の各種のバリエーションを含むものであってもよい。たとえば、得られる画像の鮮鋭度を向上させることを目的として、上記の少なくともいずれかの層を、励起光を吸収し輝光発光光は吸収しないような着色剤によって着色してもよい（特公昭 59-23400 号公報参照）。

【0029】

【実施例】

〔実施例 1〕

（1）蒸着源の作製

臭化セシウム 100 g (CsBr 、0.47 モル) と臭化ユーロピウム 31.8404 g (EuBr 、 4.7×10^{-3} モル) とを乳鉢で粉碎混合した後、更に攪拌振動器で 15 分間攪拌混合した。得られた混合物を炉内に置いて、3 分間排気した後、窒素雰囲気下、温度 525℃ にて 2 時間焼成した。焼成後、炉内を 1

5 分間排気して焼成物を冷却した。次いで、得られたユーロピウム付活臭化セシウム ($\text{CsBr} : 0.01\text{Eu}$) 輝尽性蛍光体を乳鉢で粉碎した後、圧力 800 kg/cm^2 にて加圧圧縮して、蒸着用の錠剤を作製した。錠剤に、更に温度 150°C で 2 時間排気して脱ガス処理を施した。

得られた錠剤の密度は 3.6 g/cm^3 であり、これを蛍光体の密度で割った相対密度は 81% であった。

【0030】

(2) 蛍光体層の形成

支持体としてアルミニウムシートを蒸着装置内に設置した。装置内の所定位置に上記の蒸着源を置いた後、装置内を排気して $4.0 \times 10^{-9}\text{ kg/cm}^2$ の真空度とした。次いで、蒸着源に電子銃で加速電圧 4.0 kV の電子線を 20 分間照射して、アルミニウムシート上に輝尽性蛍光体を $25\text{ }\mu\text{m/分}$ の速度で堆積させた。その後、電子線の照射を止め、装置内を大気圧に戻し、装置からアルミニウムシートを取り出した。アルミニウムシート支持体上には、幅が約 $3\text{ }\mu\text{m}$ 、長さが約 $450\text{ }\mu\text{m}$ の蛍光体の柱状結晶がほぼ垂直方向に密に林立した構造の蛍光体層 (層厚: $450\text{ }\mu\text{m}$) が形成されていた。

このようにして、支持体と輝尽性蛍光体層とからなる放射線像変換パネルを製造した。

【0031】

[実施例 2]

実施例 1 において、加圧圧縮の際の圧力を 900 kg/cm^2 に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして本発明の放射線像変換パネルを製造した。得られた錠剤の密度は 4.0 g/cm^3 、相対密度は 90% であった。

【0032】

[実施例 3]

実施例 1 において、加圧圧縮の際の圧力を 950 kg/cm^2 に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして本発明の放射線像変換パネルを製造した。得られた錠剤の密度は 4.2 g/cm^3 、相対密度は 95% であった。また、蛍光体層の断面を電子顕微鏡により写真撮影したところ、図 1 に示す写真が得られた。

【0033】

〔比較例1〕

実施例1において、輝尽性蛍光体を加圧圧縮しないで、蒸発源として粉体の蛍光体を用いたこと以外は実施例1と同様にして比較のための放射線像変換パネルを製造した。

【0034】

〔比較例2〕

実施例1において、加圧圧縮の際の圧力を 700 kg/cm^2 に変更したこと以外は実施例1と同様にして比較のための放射線像変換パネルを製造した。得られた錠剤の密度は 3.0 g/cm^3 、相対密度は68%であった。

【0035】

〔放射線像変換パネルの性能評価〕

得られた各放射線像変換パネルを、蛍光体の柱状結晶の個々の形状、全体の状態、蛍光体層の表面性、および支持体との接着性について評価した。

【0036】

- (1) 柱状結晶の個々の形状：結晶の節の有無、および柱状結晶同士の癒着の程度を、電子顕微鏡写真により判断した。
- (2) 柱状結晶全体の状態：結晶が支持体の鉛直方向にある一定角度を持ってどの程度同一方向に成長しているか、すなわち結晶の揃い具合を電子顕微鏡写真により判断した。
- (3) 蛍光体層（蒸着膜）の表面性：蒸着膜の表面粗さを目視により判断した。表面性は、結晶の平面方向の成長速度差以外に、結晶の欠損、異方性の悪さ、蒸着源からの飛散物（突沸物）に依存する。
- (4) 支持体との接着性：蛍光体層の支持体からの剥離し易さにより判断した。いずれについても以下の基準にて評価した。

AA：極めて良好、 A：良好、 B：やや不良、

C：不良であって実用上問題がある

得られた結果をまとめて表1に示す。

【 0 0 3 7 】

【表 1】

表 1

	柱状結晶		蛍光体層	
	形状	状態	表面性	接着性
実施例 1	A	A	A	A
実施例 2	A A	A	A	A
実施例 3	A A	A	A	A
比較例 1	B	B	C	B
比較例 2	B	B	B	B

【 0 0 3 8 】

表 1 の結果から明らかなように、本発明の方法に従って、蒸発源として相対密度が 8 0 ～ 9 5 % の範囲にある錠剤を用いて製造された放射線像変換パネル（実施例 1 ～ 3 ）はいずれも、輝尽性蛍光体の柱状結晶の形状および配列状態が優れており、また蛍光体層の表面性および支持体との接着性も良好であった。特に相対密度が 9 0 ～ 9 5 % の範囲にある錠剤を用いた実施例 1 および 2 では、柱状結晶の形状が極めて良好であった。

【 0 0 3 9 】

一方、蒸発源として、加圧圧縮しないですかすかな粉体を用いた比較例 1 、および加圧圧縮したものの相対密度の低い錠剤を用いた比較例 2 では、柱状結晶の形状、状態、蛍光体層の表面性、接着性のいずれもが不十分であった。

【 0 0 4 0 】

【発明の効果】

本発明によれば、電子線蒸着法により蛍光体層を形成する際に、蒸発源の相対密度を 8 0 % 以上で、9 8 % 以下とすることにより、蛍光体の柱状結晶の形状お

よび配列状態が極めて良好で、かつ均質で表面性および支持体との接着性も良好な蛍光体層を安定して形成することができる。従って、本発明の方法に従って製造された放射線像変換パネルは、高感度であって、かつ鮮鋭度、粒状性など画質の優れた放射線画像を与えることができる。

【図面の簡単な説明】

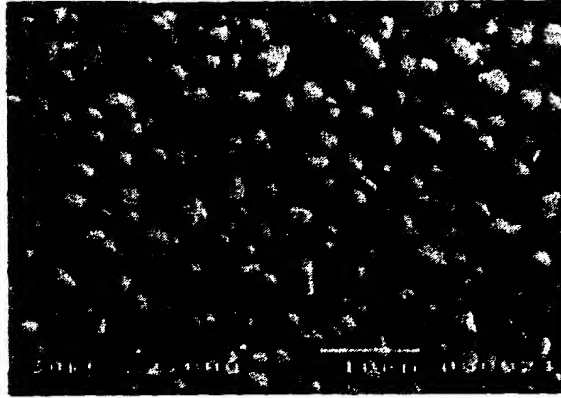
【図 1】

本発明の方法に従って形成された蛍光体層の断面の例を示す顕微鏡写真である。

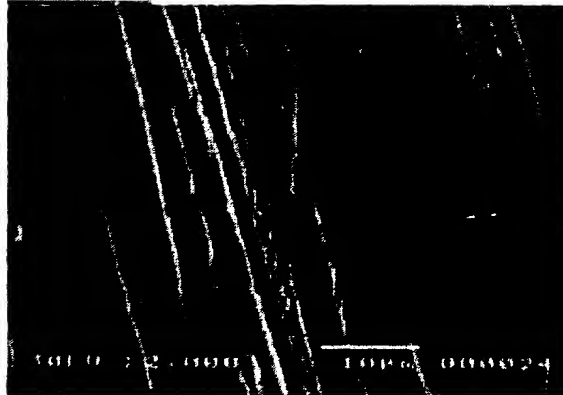
【書類名】 図面

【図 1】

(上から)



(横から)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度であって、高画質の放射線画像を与える放射線像変換パネルの製造方法を提供する。

【解決手段】 輝尽性蛍光体（またはその原料）を含む蒸発源に電子線を照射することによって発生する物質を支持体上に蒸着させて輝尽性蛍光体層を形成する工程を含む放射線像変換パネルの製造方法において、該蒸発源として、輝尽性蛍光体もしくはその原料の相対密度が 8 0 % ～ 9 8 % の蒸発源を用いることを特徴とすること。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 1 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社